

31 JAN. 2005



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 08 APR 2005

INPO PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14539 PA -DD2661YL	

1 NATURE DE LA DEMANDE		
Demande de brevet		
2 TITRE DE L'INVENTION		
	PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX COMPOSITES COMPRENANT UN COMPOSE ACTIF D'ELECTRODE ET UN COMPOSE CONDUCTEUR ELECTRONIQUE TEL QUE LE CARBONE NOTAMMENT POUR ACCUMULATEURS AU LITHIUM	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE	Pays ou organisation	Date
4-1 DEMANDEUR	N°	
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème France France Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind	
5A MANDATAIRE		
Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique	LEHU Jean Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068 BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 01 53 83 94 00 01 45 63 83 33 brevets.patents@brevalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		
Texte du brevet Désignation d'inventeurs Pouvoir général	Fichier électronique textebrevet.pdf	Pages 41
		Détails D 32, R 8, AB 1

7 MODE DE PAIEMENT

Mode de paiement	Prélèvement du compte courant
Numéro du compte client	024

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Etablissement immédiat

9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	18.00	270.00
Total à acquitter	EURO			590.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	28 janvier 2004	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0450156	
ATTRIBUE PAR L'INPI		
Vos références pour ce dossier	B14539 PA -DD2661YL	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX COMPOSITES COMPRENANT UN COMPOSE ACTIF D'ELECTRODE ET UN COMPOSE CONDUCTEUR ELECTRONIQUE TEL QUE LE CARBONE NOTAMMENT POUR ACCUMULATEURS AU LITHIUM

DOCUMENTS ENVOYES

Design.PDF	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	28 janvier 2004 15:02:35
Empreinte officielle du dépôt	B6:63:A4:91:61:C0:B3:DA:70:73:61:60:CD:0F:57:2B:D4:B6:FF:D2

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
 INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersbourg
 NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
 LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
 INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX COMPOSITES
COMPRENANT UN COMPOSE ACTIF D'ELECTRODE ET UN COMPOSE
CONDUCTEUR ELECTRONIQUE TEL QUE LE CARBONE NOTAMMENT
POUR ACCUMULATEURS AU LITHIUM

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé de préparation de matériaux composites comprenant un composé actif d'électrode, tel qu'un composé d'insertion d'un ion alcalin comme un ion lithium, et un composé conducteur électronique, tel que le carbone.

Ces matériaux composites trouvent notamment leur application dans des dispositifs contenant lesdits composés et/ou matériaux actifs, tels que les dispositifs électrochromes et les accumulateurs ou batteries, en particulier les accumulateurs au lithium.

Les accumulateurs au lithium sont de plus en plus utilisés comme sources d'énergie autonomes, en particulier, dans les équipements portables, tels que les ordinateurs, les téléphones, les assistants personnels, les caméscopes, etc., où ils tendent à remplacer progressivement les accumulateurs nickel-cadmium (NiCd) et nickel-hydrure métallique (NiMH). Cette évolution découle du fait que les performances des accumulateurs au lithium en termes de densité d'énergie (Wh/kg, Wh/l) sont largement supérieures à celles des deux filières citées précédemment.

Les composés actifs d'électrodes utilisés dans ces accumulateurs sont principalement LiCoO_2 ,

LiNiO₂ et LiMn₂O₄ pour l'électrode positive et du carbone, tel que du graphite ou du coke, etc., pour l'électrode négative. Les capacités théoriques et pratiques de ces composés sont respectivement de 5 275 mAh/g et 140 mAh/g pour LiCoO₂ et LiNiO₂, et de 148 mAh/g et 120 mAh/g pour LiMn₂O₄, pour une tension de fonctionnement par rapport au lithium métallique voisine de 4 volts.

La plupart des systèmes d'accumulateurs 10 actuellement commercialisés utilisent ainsi le couple LiCoO₂/C, mais il se pose de nombreux problèmes de coût et de toxicité qui sont liés à l'élément cobalt, et des problèmes de sécurité intrinsèque du système liés à l'instabilité et/ou la réactivité de Li_{1-x}Co_xO₂, 15 vis-à-vis de l'électrolyte utilisé.

De la même manière, les oxydes de nickel posent des difficultés importantes, de nouveau à cause de leur toxicité élevée.

Les oxydes de manganèse, quant à eux, et 20 particulièrement la famille de structure spinelle Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ ($0 \leq x \leq 0,33$), sont en mesure de démontrer des performances électrochimiques comparables à celles des oxydes de cobalt et de nickel. Il apparaît de plus que la plus grande abondance naturelle du manganèse et 25 la plus faible toxicité de ses oxydes par rapport au cobalt et au nickel sont un avantage important pour leur large utilisation dans les accumulateurs.

Dans le cas particulier de LiMn₂O₄, il est néanmoins établi que son usage combiné avec des 30 électrolytes formulés pour un fonctionnement au voisinage de 4 volts par rapport au lithium métallique

qui contiennent de l'hexafluorophosphate de lithium débouche sur une dissolution progressive de l'oxyde de manganèse et par voie de conséquence sur une durée de vie plus réduite de l'accumulateur.

5 Deux familles de composés utilisés pour les réactions électrochimiques sont, d'une part, la famille isotype de l'olivine et, d'autre part, la famille du Nasicon ; rappelons que la dénomination Nasicon signifie sodium (Na) superionic conductor et que ce 10 composé répond à la formule $Na_xM_2X_3O_{12}$. Ces deux familles sont constituées d'éléments équivalents et se différencient uniquement par le rapport nombre de polyanions/nombre de lithium et par leur structure cristalline. En effet, la famille isotype de l'olivine 15 a une maille cristalline orthorhombique et la famille isotype du Nasicon de formule $A_xM_2X_3O_{12}$ a une maille rhombohédrique.

Des matériaux de structure isotype de l'olivine à maille cristalline orthorhombique, tel que 20 $Li_{1-x}Fe_xPO_4$, par exemple $LiFePO_4$ (triphylite) ont l'avantage d'être potentiellement peu coûteux et non toxiques. Dans le cas de $LiFePO_4$, l'insertion/extraction du lithium se déroule selon un processus biphasé à 3,45 V/Li+/Li, ce qui rend ce 25 composé stable dans la quasi-totalité des solvants organiques. De plus, il se révèle bien plus stable à l'état chargé (« $FePO_4$ ») en présence d'électrolyte que les oxydes précédemment cités, induisant une grande sûreté d'utilisation dans les accumulateurs.

30 Cependant, le problème majeur de cette famille de composés est leurs faibles conductivités

électronique et ionique à température ambiante. Ainsi, ceci limite la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium au sein de la structure hôte et l'utilisation de ces composés à des régimes de charge/décharge 5 relativement faibles.

Afin de résoudre ce problème et de surmonter ces limitations, divers moyens ont été considérés : on peut ainsi soit réaliser une substitution partielle du fer par un autre métal ; soit 10 réaliser un composite incluant - à côté du composé électrochimiquement actif ou composé actif d'électrode, tel que LiMn_2O_4 , LiFePO_4 - un composé conducteur électronique tel que le carbone ; dans ce dernier cas, les deux composés, à savoir le matériau 15 électrochimiquement actif et le carbone, doivent se présenter sous la forme la plus divisée possible afin de raccourcir au maximum les chemins de diffusion ionique et électronique.

Cette dernière manière de procéder est 20 décrite en particulier dans le document canadien CA-A-2 270 771 qui concerne un matériau d'électrode comprenant un oxyde complexe à la surface duquel est déposé de manière homogène un matériau carboné conducteur, par exemple par pyrolyse d'une matière 25 organique tel qu'un polymère.

Les matériaux composites comprenant un composé actif d'électrode et un composé conducteur électronique sont généralement préparés en synthétisant tout d'abord ledit composé actif tel que LiFePO_4 , puis 30 en formant le composite : (i) soit par mélange intime du composé actif tel que le phosphate de fer lithié, et

de noir de carbone par exemple de noir d'acétylène ; (ii) soit par décomposition sous gaz inerte d'un composé organique, par exemple de la cellulose, à la suite de la synthèse du composé actif tel que LiFePO_4 .

5 Les procédés de synthèse permettant, de manière générale, d'obtenir les composés actifs de formule LiMXO_4 (par exemple LiFePO_4), dans laquelle M représente un métal de transition ou un mélange de métaux de transition, et X représente P, Si, S, Al, Ge 10 ou As, etc., sont soit des procédés par voie solide, soit des procédés par voie aqueuse.

15 Les procédés de synthèse par voie solide sont des procédés utilisant des réactifs exclusivement à l'état solide, et mettent en jeu des températures élevées, à savoir généralement supérieures à 600°C , qui comprennent généralement la calcination sous atmosphère neutre d'un mélange de précurseurs broyés de manière plus ou moins énergique.

20 Ces procédés par voie solide comportent de nombreux défauts, aussi bien en ce qui concerne les conditions de leur mise en œuvre que les produits obtenus.

25 La synthèse est longue - sa durée peut dépasser 24 heures - et est réalisée dans des conditions que l'on peut qualifier de sévères au niveau, en particulier, de la température qui est extrêmement élevée. Ces conditions sont nécessaires pour obtenir des matériaux de grande pureté et de composition homogène.

30 De ce fait, ces procédés, dits « de synthèse tout solide », conduisent à des produits finaux, par

exemple du LiFePO₄, sous la forme de particules dont la taille est importante.

5 Cette caractéristique du produit fait que ses propriétés, en tant que matériau d'électrode, ne sont pas bonnes, et que, par voie de conséquence, les performances des accumulateurs qui mettent en œuvre ces composés ne sont pas satisfaisantes.

10 Notamment dans le cas de LiFePO₄, les composés obtenus par la voie de synthèse « tout solide », nécessitant des durées élevées de traitement thermiques, impliquent l'utilisation de gaz, (généralement inertes ou légèrement réducteurs) de très haute pureté, à savoir avec une teneur en oxygène inférieure ou égale à 1 ppm. Dans le cas contraire, le 15 matériau présente une teneur en Fe³⁺ élevée, préjudiciable à sa capacité spécifique.

La présence de l'impureté Fe⁺⁺⁺ est préjudiciable à la capacité, puisque seul le Fe⁺⁺ participe à la réaction électrochimique.

20 Les procédés de synthèse des matériaux actifs par voie aqueuse consistent par exemple en la précipitation de phosphates ou en une synthèse hydrothermale.

25 Par ailleurs, il existe une autre catégorie de procédés de synthèse de matériaux actifs qui sont appelés procédés "sol-gel" par certains et "liquid mix" par d'autres, qui sont dans tous les cas basés sur une chimie douce en solution de composés oxydes. Ces procédés ont l'avantage de conduire à l'obtention de 30 poudres pures et de grande surface spécifique avec une faible taille de cristallite.

Ces procédés consistent en général à synthétiser un précurseur généralement amorphe éventuellement polymérique qui peut être obtenu à partir de différents composés organiques tels que 5 l'acide citrique et l'éthylène glycol et contenant les cations à associer dans le composé final. L'un des composés organiques joue le plus souvent le rôle de ligand d'un ou plusieurs ions métalliques, la formation de complexes permettant d'assurer une meilleure 10 homogénéité du précurseur et donc du produit final. Ces procédés ont été employés par le passé pour élaborer de nombreux composés oxydes et plus récemment des composés 15 d'électrodes d'accumulateurs au lithium tel que LiMn_2O_4 comme cela est décrit dans le document de K. DU et H. ZHANG "Preparation and performance of spinel LiM_2O_4 by a citrate route with combustion", Journal of Alloys and Compounds, 352, (2003), p. 250-254.

Parmi ces procédés, on peut citer notamment les procédés dit "procédé ou méthode Pechini" illustré 20 dans le document US-A-3 330 697, et le procédé dit de pyrolyse de précurseurs organiques illustré dans le document BE-A-735476.

En outre, les procédés décrits dans les documents WO-A-02 83555 et CH-A-513 769 font appel à 25 des traitements thermiques extrêmement longs conduisant à des tailles de particules très importantes.

Plus précisément, le document US-A-3 330 697 décrit un procédé de préparation d'une composition céramique dans lequel on dissout au moins 30 un élément du groupe constitué par les oxydes hydratés, les alcoolates, les alpha-hydroxycarboxylate de titane,

niobium, et zirconium avec de l'acide citrique dans un polyol tel que l'éthylène glycol, puis on dissout dans la solution obtenue au moins un composé de métal choisi dans le groupe constitué des oxydes, hydroxydes, 5 carbonates et alcoolates de plomb et des métaux alcalino-terreux, et on soumet la composition à une température suffisamment élevée pour en éliminer les composés organiques.

L'utilisation de telles voies de synthèse 10 "sol-gel" dans lesquelles le but est d'obtenir un produit exempt d'impuretés, et entre autres, de carbone nécessite de réaliser la calcination ou pyrolyse du précurseur dans un milieu suffisamment oxydant, de manière à éliminer les résidus carbonés sous forme de 15 CO ou CO₂.

Dans une grande partie des cas, étant donné la mise en présence de matière carbonée et d'un oxydant (ions nitrates ou oxygène de l'atmosphère de calcination, le plus souvent), la décomposition 20 thermique du précurseur, parfois appelé xérogel, s'effectue de manière exothermique et est activée à relativement basse température ; on parle alors de réactions d'autocombustion. Ainsi, par un choix judicieux du rapport oxydant/réducteur entre autre, la 25 poudre obtenue peut être constituée de grains très fins du fait (i) de la basse température nécessaire à l'obtention du composé visé étant donné que le mélange que forme le précurseur, homogène à l'échelle atomique, correspond déjà à la stoechiométrie désirée et au fait 30 que l'auto-combustion conduit à une brusque augmentation de la température du milieu en un temps

très court, les cristallites n'ayant pas le temps de croître, (ii) du dégagement rapide de gaz (effet de souffle) qui donne à la poudre un aspect de cendres.

Il convient de remarquer a contrario qu'une température de pyrolyse trop élevée a tendance à conduire à la formation de grains fins mais agglomérés de manière solide.

Pour obtenir le composite souhaité comprenant le matériau actif et le composé conducteur électronique, il est toujours nécessaire à l'issue de la synthèse du matériau actif, notamment par voie sol-gel, de broyer ou de mélanger ce matériau actif avec par exemple un précurseur carboné ou avec le carbone lui-même. L'obtention de la granulométrie, généralement de la granulométrie fine, voulue nécessite encore d'autres opérations en particulier de broyage et de tamisage.

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation d'un matériau composite comprenant un matériau électrochimiquement actif ou matériau actif d'électrode, et un composé conducteur électronique tel que le carbone qui soit simple, présente un nombre limité d'étapes elles-mêmes simples, qui soit rapide, sûr, fiable, et peu coûteux.

Il existe en outre un besoin pour un procédé de préparation d'un tel matériau composite qui donne des produits finaux d'une grande pureté, de morphologie parfaitement contrôlée et homogène, qui présentent d'excellentes propriétés de cinétique électrochimique, et qui puisse être utilisés à des régimes de charge/décharge élevés.

Il existe en particulier un besoin pour un procédé qui permette l'obtention facile et simple d'un produit final, faiblement aggloméré (et/ou dont les agglomérats sont faiblement détruits) de microstructure 5 extrêmement fine et contrôlée.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un matériau composite comprenant un composé actif d'électrode tel qu'un composé d'insertion du lithium, et un composé 10 conducteur électronique tel que le carbone qui réponde, entre autres, aux besoins énumérés ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de préparation d'un matériau composite comprenant un composé actif d'électrode 15 encore appelé composé électrochimiquement actif et un composé conducteur électronique, qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur.

20 Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par un procédé de préparation d'un matériau composite comprenant un composé actif d'électrode de formule $A_aD_dM_mZ_zO_oN_nF_f$ dans laquelle :

- 25 - A est un métal alcalin,
- D est choisi parmi les métaux alcalino-terreux et les éléments de la colonne III de la classification périodique des éléments, à l'exclusion de B,
- 30 - M est un métal de transition ou un mélange de métaux de transitions,

- Z est un non métal choisi parmi S, Se, P, As, Si, Ge, S_n et B,

- O est l'oxygène, N l'azote et F le fluor,

5 - a, d, m, z, o, n et f sont des nombres réels supérieurs ou égaux à 0 et sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité ;

et un composé conducteur électronique tel que le carbone ;

10 dans lequel on décompose thermiquement un précurseur mixte homogène contenant tous les éléments A, D, M, Z, O, N et F formant le composé actif d'électrode ainsi qu'un ou plusieurs composés organiques et/ou organométalliques, de façon à obtenir le matériau composite.

15 Avantageusement, lesdits composés organiques et/ou organométalliques sont des composés carbonés, c'est-à-dire comprenant du carbone, de préférence ces composés comprennent une proportion atomique majoritaire de carbone

20 Avantageusement, A est choisi parmi Li, Na et leurs mélanges. Le composé actif est dans ce cas un composé d'insertion d'un métal alcalin. De préférence, A est le lithium, et le composé actif d'électrode est alors un composé d'insertion du lithium.

25 Avantageusement, D est choisi parmi Mg, Al, Ga et leurs mélanges.

Avantageusement, M est choisi parmi Fe, Ni, Co, Mn, V, Mo, Nb, W, Ti et leurs mélanges.

30 Les composés actifs d'électrode préférés sont choisis parmi les composés d'insertion du lithium et du sodium.

Des exemples de ces composés sont LiFePO₄, LiFeBO₃ et NaFeBO₃.

Le composé conducteur électronique est de préférence du carbone et le pourcentage massique final 5 en composé conducteur électronique tel que le carbone dans le matériau composite est généralement de 0,1 à 55% en masse, de préférence de 0,2 à 15% en masse.

La décomposition thermique, c'est-à-dire sous l'effet de la chaleur, du précurseur mixte 10 homogène que l'on peut aussi qualifier de pyrolyse ou de calcination est généralement réalisée sous vide ou bien dans une atmosphère contrôlée.

Selon l'invention, cette décomposition thermique est réalisée en une durée courte, en des 15 temps courts

L'atmosphère contrôlée est de préférence une atmosphère inerte ou légèrement réductrice.

L'atmosphère inerte est généralement une atmosphère comprenant de l'argon, ou de l'azote ou tout 20 autre gaz inerte, ou un de leurs mélanges.

Ces gaz sont de préférence de haute pureté, c'est-à-dire que la concentration en oxygène de chaque gaz et de l'atmosphère est généralement inférieure ou égale à 1 ppm.

25 L'atmosphère légèrement réductrice est généralement une atmosphère comprenant quelques % : généralement 1 à 5 ou 10%, (3% par exemple), de gaz hydrogène dans de l'argon ou de l'azote ou tout autre gaz inerte ou leurs mélanges.

30 La décomposition thermique du précurseur homogène mixte est généralement réalisée à une

température modérée, inférieure à 900°C, de préférence inférieure ou égale à 800°C, et de préférence encore inférieure ou égale à 750°C.

5 Généralement, la décomposition thermique est, en outre, réalisée à une température supérieure à 200°C, en particulier voisine de 600°C.

10 Par durée courte, temps courts de décomposition thermique, de traitement thermique, on entend des durées généralement inférieures ou égales à 1 heure, de préférence inférieures ou égales à 30 minutes. La décomposition thermique est généralement réalisée en une durée de 5 minutes à 1 heure, de préférence de 10 minutes à 30 minutes, par exemple de 15 minutes.

15 Généralement, le composé précurseur mixte, homogène est préparé en mettant en contact à l'échelle moléculaire un ou plusieurs composé(s) contenant un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi les éléments A, D, M, Z, O, N, F formant le composé actif d'électrode avec 20 un ou plusieurs composé(s) organique(s) et/ou organométallique(s), de préférence carbonés, susceptibles d'être décomposés thermiquement (décomposables par la chaleur), afin d'obtenir un mélange du ou desdits composés contenant un ou 25 plusieurs élément(s) choisi(s) parmi les éléments A, D, M, Z, O, N et F et du ou desdits composés organiques et/ou organométalliques.

30 Il est à noter que lorsque lesdits composés sont des composés organométalliques, ils peuvent éventuellement contenir un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi A, D, M et Z.

Les proportions et les compositions respectives du ou desdits composé(s) contenant un ou plusieurs éléments choisi(s) parmi A, D, M, Z, O, N, F et dudit ou desdits composé(s) organique(s) et/ou 5 organométalliques, de préférence carbonés, décomposables thermiquement sont choisies pour respecter les proportions - définies notamment par les coefficients a, d, m, z, o, n et f - des éléments A, D, M, Z, O, N, F, et du carbone, dans le matériau 10 composite final.

Ladite mise en contact peut être réalisée en solution, qui peut parfois présenter une ou plusieurs phases en suspension fine, ou bien par une action mécanique généralement intense - dite 15 trituration - sur le mélange "précurseur" des constituants. Dans ce dernier cas, il ne s'agit pas d'une synthèse à l'état solide à proprement parler puisque par action mécanique sur le mélange précurseur, initialement solide, on forme une solution sans ajout 20 ou avec très peu de solvant supplémentaire, en utilisant par exemple l'eau de cristallisation d'un ou des précurseurs.

Généralement à l'issue de la mise en contact, le mélange obtenu est séché pour donner ledit 25 composé précurseur mixte.

Généralement ledit composé précurseur mixte se présente sous la forme d'un solide amorphe, qui est ensuite soumis à la décomposition thermique.

Le procédé selon l'invention comprend une 30 étape spécifique principale unique de décomposition du précurseur mixte homogène en un temps relativement

court, à savoir une durée généralement inférieure ou égale à 1 heure, et de préférence inférieure ou égale à 30 min.

Le procédé selon l'invention est fondamentalement différent des procédés de l'art antérieur aussi bien pour ce qui concerne le nombre d'étapes mis en œuvre, que leur nature, et notamment en ce qui concerne l'étape de traitement thermique qui doit être courte.

Les procédés de l'art antérieur tels que ceux décrits dans les documents WO-A-02 83555 et CH-A-513 769 comportent des étapes de traitement thermique, décomposition thermique, qui sont bien plus longues que celles du procédé selon l'invention et on a constaté que ces longues durées, nécessaires dans l'art antérieur pour obtenir la pureté et l'homogénéité voulues, conduisaient à des tailles de particules importantes.

La durée courte de l'étape de décomposition thermique du procédé de l'invention conduit à des tailles de particules faibles, mais, de manière surprenante, ces particules présentent cependant une grande pureté et une grande homogénéité. Le procédé selon l'invention va ainsi à l'encontre d'un préjugé largement répandu dans l'art antérieur et triomphe de ce préjugé.

Le procédé selon l'invention résout les problèmes des procédés de l'art antérieur pour la préparation de matériaux composites comprenant un composé actif d'électrode et un composé conducteur électronique tel que le carbone, et remédie aux

inconvénients, défauts, limitations et désavantages de ces procédés.

Le procédé selon l'invention est simple, fiable, rapide, comporte une seule étape principale, 5 met en œuvre des réactifs facilement disponibles et peu coûteux.

Le procédé selon l'invention donne un produit final d'une grande pureté. De ce fait, les matériaux préparés par l'invention ne nécessitent aucune étape 10 supplémentaire de purification avant leur utilisation, par exemple avant leur intégration dans le matériau d'électrode positive d'un accumulateur.

Le matériau obtenu, grâce à son procédé de préparation et en particulier grâce à la durée courte 15 de l'étape de décomposition thermique, présente une morphologie parfaitement contrôlée, quant à la taille des particules qui le constituent.

Ces particules sont faiblement agglomérées, et le peu d'agglomérats existant est aisément 20 destructible. En outre ces particules sont parfaitement homogènes en taille. Le produit obtenu a une microstructure extrêmement fine et contrôlée et on peut parler dans ce cas de "nanocomposites".

Ce contrôle de la taille, de son homogénéité 25 et de la microstructure résultante conduisent à d'excellentes performances pour les accumulateurs intégrant les matériaux préparés par le procédé de l'invention, en ce qui concerne leur énergie spécifique et leur comportement en puissance notamment.

30 Fondamentalement, le procédé selon l'invention, au contraire des procédés de l'art

antérieur permet en une seule étape, directement, l'obtention d'une poudre extrêmement fine à grains très peu agglomérés du composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$, intimement mélangée au composé conducteur électronique, tel que le 5 carbone.

Il n'y a aucunement besoin dans le procédé selon l'invention de réaliser des étapes ultérieures, et notamment il n'existe aucune nécessité de broyage ou mélange ultérieur avec un précurseur carboné tel que le 10 carbone lui-même ou encore de tamisage ou triage pour obtenir la finesse voulue.

Le fait que l'on puisse obtenir en une seule étape unique, directement, et avec un temps de décomposition thermique court, un tel matériau 15 composite d'une telle qualité qui est une poudre de composé actif d'une grande finesse intimement mélangée à du carbone, est totalement étonnant et ne peut en aucune manière se déduire de l'art antérieur.

Il est totalement surprenant que cette 20 grande simplicité du procédé aille de pair avec la grande finesse des cristallites de poudre obtenus.

L'invention va maintenant être décrite de manière plus détaillée dans ce qui suit.

Dans le procédé selon l'invention, on 25 commence par préparer un précurseur mixte homogène contenant tous les éléments A, D, M, Z, O, N et F formant le composé actif, d'électrode ou composé électrochimiquement actif ainsi qu'un ou plusieurs composés organiques et/ou organométalliques, de 30 préférence carbonés.

Ce précurseur mixte homogène est généralement préparé par mise en contact à l'échelle moléculaire d'un ou plusieurs composés contenant un ou plusieurs parmi les éléments A, D, M, Z, O, N et F 5 formant le composé actif d'électrode avec un ou plusieurs composés organiques et/ou organométalliques, de préférence carbonés, susceptibles d'être décomposés thermiquement dans les conditions du traitement thermique (court) de décomposition conduisant au 10 matériau composite, afin d'obtenir un mélange desdits composés contenant les éléments A, D, M, Z, O, N, F et desdits composés organiques et/ou organométalliques, de préférence carbonées.

Si l'on met en œuvre des composés 15 organométalliques, ces composés peuvent contenir un ou plusieurs éléments choisis parmi A, D, M et Z.

Ladite mise en contact peut être réalisée en solution, ladite solution pouvant éventuellement parfois présenter une ou plusieurs phases en suspension 20 fine.

Dans un premier mode de réalisation, on forme ainsi une solution d'ions contenant les éléments à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_zO_oN_nF_f$, et d'un ou plusieurs composés organiques ou organométalliques, de préférence carbonés, susceptibles de se décomposer 25 thermiquement (décomposable à la chaleur) ; de préférence le ou lesdits composés organiques ou organométalliques sont en outre éventuellement des composés complexants et/ou en outre éventuellement il 30 s'agit de composés polymérisables.

On concentre ensuite très rapidement ladite solution, de manière à la figer et à la sécher, ce qui forme un produit amorphe (précurseur mixte homogène) qui est ensuite décomposé thermiquement.

5 La concentration rapide de la solution conduit à un liquide généralement d'une viscosité élevée, au moins supérieure à 200 centipoises à 20°C par exemple, ce liquide est ensuite généralement transformé par une concentration plus poussée sous un 10 vide de 10^{-3} atmosphère par exemple, en un solide amorphe qui est décomposé thermiquement en un temps court défini plus haut, pour donner le matériau composite selon l'invention.

Avantageusement, le verre sous forme 15 pulvérulente s'obtient par séchage par atomisation du liquide dans une atmosphère chaude à une température de 300°C par exemple ; le produit final, matériau composite, peut idéalement s'obtenir par séchage et calcination par atomisation du liquide dans une 20 atmosphère suffisamment chaude. Cette étape peut être facilitée si la réaction est une réaction d'autocombustion qui a déjà été décrite plus haut.

Pour obtenir un précurseur mixte puis un matériau composite de composition parfaitement 25 homogène, il est nécessaire d'éviter toute ségrégation des espèces métalliques présentes dans la solution, en empêchant le dépôt, sous forme de composés cristallisés quelconques, d'un ou plusieurs éléments, pendant le processus d'évaporation jusqu'à ce que la viscosité de 30 la solution ou suspension concentrée soit assez forte

pour qu'une séparation ultérieure des éléments, pendant la décomposition proprement dite, soit impossible.

Ce but est précisément atteint dans l'invention, par l'addition à une solution quelconque 5 des éléments à associer, du ou des composés organiques ou organométalliques décomposable(s) à la chaleur, et, de préférence fortement complexants.

Les composés organiques sont généralement choisis parmi les acides organiques contenant deux 10 fonctions acides ou plus (diacides, triacides ou plus), tels que les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, maléique, fumarique ; les acides alcools, tels que les acides glycolique, lactique, mandélique, hydroxyacrylique, hydroxybutyrique ; les 15 acides aminés, tels que l'acide aminoacétique, appelé aussi glycine, l'alanine, la leucine, l'acide aminopropionique, l'ornithrine, la lysine, l'arginine ; les acides cétoniques, tels que les acides glyoxylique, pyruvique, cétobutyrique, levulique ; les acides plus 20 compliqués, portant deux ou plusieurs fonctions acides et d'autres fonctions alcool ou amine ou carbonyle, tels que les acides malique, tartrique, citrique, aconitique, citraconique, aspartique et glutamique ; et les mélanges de ceux-ci.

25 On peut utiliser soit un composé organique ou organométallique seul, soit un mélange de deux ou plus de ceux-ci en diverses proportions.

Dans le procédé de l'invention, le ou les 30 mêmes composés carbonés sont utilisés pour (i) complexer éventuellement les cations en solution ; (ii) figer celle-ci, y compris dans les cas où elle présente

une ou plusieurs phases en suspension fine, en participant, ou en étant à l'origine d'une augmentation de sa viscosité par un traitement adapté ; (iii) former le carbone assurant la conductivité électronique du composite et ; (iv) servir de combustible à la réaction de pyrolyse qui peut parfois être caractérisée d'autocombustion.

On peut également utiliser, lorsque le composé organique complexant est un acide les sels d'ammonium ou les sels d'une base organique de cet acide, voire même directement un sel dans lequel le cation est choisi parmi A, D ou M. La conservation de l'homogénéité du milieu durant l'étape de formation du précurseur peut dans certains cas être assistée par un ou plusieurs oxoanions $(ZO_4)^{x-}$ du fait de leur caractère complexant.

La solution obtenue après concentration rapide constitue le précurseur ("mixte, homogène") ; il s'agit d'une solution homogène très visqueuse et pouvant même être solide, mais non cristallisée.

Les précurseurs obtenus ont, outre l'avantage d'une parfaite homogénéité à l'échelle microscopique, celui d'être fabriqués de manière très aisée. Les précurseurs mis en œuvre dans le procédé de l'invention s'obtiennent à partir de sels quelconques des éléments désirés, préalablement dissous dans un solvant ou non encore dissous par simple adjonction de substance complexante et, éventuellement, d'un acide ou d'une base usuels destinés à faciliter la dissolution des éléments ou à renforcer la stabilité de la solution.

Lesdits précurseurs ont, en outre, l'avantage d'associer les espèces métalliques dans les proportions choisies contrairement à d'autres précurseurs.

5 Pour la fabrication du précurseur, on utilise, par exemple une solution contenant les éléments désirés soit sous forme d'ions complexes, soit encore sous toute autre forme stable éventuellement de suspension fine dans les conditions de pH du milieu. De 10 manière plus précise, n'importe quel sel soluble ou solubilisable contenant un ou plusieurs éléments, décomposable dans les conditions de préparation du matériau final peut être utilisé ; il peut également s'agir de sel d'un acide contenant un des éléments que 15 l'on veut associer, des suspensions contenant une ou plusieurs substances non dissoutes dans le solvant, tels que les métaux ou les métalloïdes eux-mêmes sous forme élémentaire, des oxydes ou des sels peu solubles, à condition que ces substances se dissolvent sous 20 l'action du ou des composés organiques jouant généralement le rôle d'agent complexant ou des autres composants du mélange.

Il se peut également que la présence des différents éléments en solution entraîne la formation 25 d'un léger précipité (qui correspond aux phases en suspension précédemment décrites). Dans ce cas, l'homogénéité du milieu et notamment la stabilité de la suspension est facilitée par la présence du ou des composés organiques ou organométalliques 30 avantageusement complexants ainsi que par l'agitation du milieu.

La solution ou la suspension contenant les éléments à associer dans les proportions visées dans le matériau actif (définis notamment par les coefficients a, d, m, z) est additionnée d'un ou de plusieurs 5 composés organiques ou organométalliques tels que définis plus haut qui jouent avantageusement le rôle de substance complexante et, éventuellement, d'acide ou de base facilitant la mise en solution.

Les proportions du ou des composés 10 organique(s) ou organométallique(s) qui jouent le rôle de substance complexante dépendent de la composition en éléments à associer ainsi que du taux de composé conducteur électronique, tel que le carbone que doit comporter le composite ; on utilise habituellement de 15 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 2 équivalents-gramme de composé organique ou organométallique par exemple d'acide par équivalent-gramme à complexer ; ces quantités sont données à titre indicatif et ne peuvent en aucun cas être considérées comme impératives, de 20 bons résultats pouvant être obtenus pour des proportions différentes.

Dans certains cas, pour faciliter la mise 25 en solution, on ajoute un acide et/ou une base choisis de manière qu'ils se décomposent sans laisser de résidu et en quantité suffisante pour solubiliser les éléments à associer. Si l'addition d'une telle substance est nécessaire, la quantité à ajouter correspond, de préférence, à la stoechiométrie des composés solubles connus des éléments et de l'acide et/ou de la base.

30 Les sels sont dissous aussi bien dans une solution aqueuse, neutre, basique ou acide que dans un

liquide autre que l'eau. Les solvants usuels renfermant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone par molécule tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le N-méthylpyrrolidone, le dioxane, le nitrométhane, le 5 nitro-benzène, les nitrites, les alcools, les cétones conviennent parfaitement.

La solution ou suspension obtenue est alors évaporée, soit à la pression atmosphérique, soit sous vide, jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux ou d'un 10 solide amorphe. La qualité du précurseur obtenu dépend à la fois de la composition du mélange et des modalités de cette évaporation. Celle-ci doit être aussi rapide que possible, accompagnée éventuellement d'une agitation intense de la solution, afin d'empêcher toute 15 cristallisation. De préférence, on opère sous pression réduite à savoir généralement sous un vide primaire par exemple proche de 10^{-2} atmosphère à 10^{-3} atmosphère. Une méthode pour obtenir ce résultat est d'évaporer d'abord la solution dans un évaporateur rotatif jusqu'à 20 obtention d'un produit limpide visqueux. La viscosité de cette solution concentrée doit être élevée par exemple supérieure à 200 centipoises à 20°C. Cette solution concentrée est ensuite évaporée sous vide à une température égale ou différente, jusqu'à obtention 25 d'un solide se présentant parfois sous la forme d'un verre dur et cassant. Mais il est également possible de réaliser cette évaporation suivant d'autres méthodes, et notamment en une seule étape. Quelle que soit la méthode choisie, l'évaporation peut être réalisée à des 30 températures quelconques supérieures ou inférieures à la température de fusion du solvant ou à sa température

d'ébullition. Il n'y a pas de limite supérieure de viscosité.

Les procédés de lyophilisation d'une part, de séchage par atomisation ("spray-drying") d'autre 5 part, sont d'autres méthodes permettant l'élimination du solvant.

Le précurseur obtenu après le prétraitement se présente parfois également sous la forme d'une mousse très légère, constituée par les fines écailles 10 d'un verre, dont la coloration dépend principalement de la nature et de la concentration en ions métalliques.

Il est possible aussi d'obtenir un précurseur qui présente une faible cristallinité.

Dans un deuxième mode de réalisation, on 15 forme une solution ou suspension de préférence très stable d'ions contenant les éléments à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$ et d'un ou plusieurs composés organiques ou organométalliques, de préférence carbonés, susceptibles de se décomposer thermiquement 20 (à la chaleur), de préférence le ou lesdits composés organiques sont en outre des composés complexants et avantageusement il s'agit en outre de composés polymérisables.

Cette solution contient en fait les mêmes 25 composants que celle préparée dans le premier mode de réalisation et est préparée de la même manière.

A cette solution on ajoute un composé généralement un polyol ou une polyamine de manière à réaliser une polymérisation de l'ensemble de la 30 solution afin de former un gel.

Le polyol est de préférence choisi parmi les glycols, de préférence encore parmi les alkylène (1 à 6C) et (poly)alkylène (1 à 6 C) glycols, tels que l'éthylèneglycol et le diéthylène glycol.

5 Le gel obtenu est séché de la même manière que précédemment et le gel séché constitue donc le précurseur mixte homogène selon l'invention ; puis il est pyrolysé dans une atmosphère judicieusement choisie pour laisser la quantité requise de carbone intimement 10 mélangée au composé électrochimiquement actif $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$.

Dans un troisième mode de réalisation, on forme une solution d'ions contenant les éléments à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$ et on ajoute à 15 cette solution un ou plusieurs composés organiques gélifiants solubles dans l'eau susceptibles de former un gel organique emprisonnant lesdits ions, afin de former un gel organique emprisonnant lesdits ions ; puis on sèche ledit gel généralement dans les mêmes 20 conditions que précédemment.

Ce ou ces composés organiques "gélifiants" sont choisis de préférence parmi les (méth)acrylamides, les (méth)acrylates et les carbohydrates polymérisables comme l'amidon et plus précisément les saccharides et 25 leurs dérivés.

Dans un quatrième mode de réalisation, le précurseur "mixte homogène" mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est obtenu par polymérisation directe de type sol-gel entre un alcoxyde de l'élément 30 Z (un non métal) tel que le silicium par exemple et un oxoanion généralement complexant tel que $(ZO_4)^{x-}$ (ou un

précurseur de celui-ci) dans une solution, par exemple une solution aqueuse, d'ions, contenant les éléments A, D, M à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$, de sorte que les métaux A, D et M soient piégés dans le réseau ainsi formé, puis par séchage généralement tel que défini précédemment.

Par décomposition dans une atmosphère judicieusement choisie, on forme ensuite le composite $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$.

10 Comme on l'a déjà indiqué plus haut, la mise en contact, au lieu d'être réalisée en solution, ou de manière générale par un procédé essentiellement par voie liquide, peut aussi être réalisée par un procédé essentiellement par voie solide appelé
15 trituration mécanique, dans lequel on réalise le mélange des composés des éléments à associer dans le composé électrochimiquement actif à préparer, avec le ou les composés organiques ou organométalliques décomposables à la chaleur, la durée de la trituration
20 mécanique étant suffisante pour obtenir une solution homogène, contenant le ou les composés organiques ou organométalliques, et les composés des éléments à associer dans le composé actif.

Par déshydratation sous vide, la solution
25 homogène visqueuse, se transforme en une substance vitreuse, qui est ensuite décomposée thermiquement.

Ce mode de réalisation dans lequel on part d'un mélange de sels d'acides à l'état cristallisé dont la mise en solution est obtenue par l'eau de
30 cristallisation des sels présente les avantages suivants :

- la mise en solution des réactifs de départ étant obtenue par simple trituration mécanique, et non plus par apport d'eau ou de solvant, il n'y a plus à évaporer cette eau ou ce solvant ;

5 - de plus, le fait consistant à passer directement des réactifs solides à l'état cristallisé ou amorphe, à la solution visqueuse, permet d'éviter les phénomènes de précipitation qui peuvent éventuellement se produire au cours de l'étape de 10 concentration de la solution, et qui obligent à respecter certaines conditions opératoires bien déterminées et notamment d'effectuer une évaporation de la solution assez rapide.

15 Le mélange des sels de départ et ou des composés organiques ou organométalliques peut être éventuellement additionné d'un acide et/ou d'une base choisie de manière qu'ils se décomposent sans laisser de résidu, et en quantité suffisante pour solubiliser les éléments à associer.

20 On peut également, pour des raisons analogues, ajouter au mélange de l'eau et/ou un liquide, autre que l'eau. La quantité d'eau et/ou de solvant ajoutée sera dans tous les cas inférieure à la quantité minimale qui devrait être utilisée pour 25 obtenir une solution homogène visqueuse, lorsque la mise en solution des réactifs de départ est réalisée par apport d'eau ou d'un solvant.

30 Les sels solides et le ou les composés organiques, préalablement mélangés grossièrement à l'aide par exemple d'un mortier, sont introduits dans un appareil tel que mixeur, malaxeur à rouleurs,

broyeur, mortier, pour être broyés et malaxés. On utilisera de préférence un malaxeur à lames sigmoïdes qui donne les meilleurs résultats.

Le malaxage des sels solides et du ou des 5 composés organiques ou organométalliques, en présence éventuellement des diverses substances facultatives précitées, est effectué à une température comprise entre la température de congélation commençante de la solution à obtenir et 150°C, et de préférence à une 10 température comprise entre 0 et 90°C, pendant un temps suffisant pour que l'on obtienne une solution limpide, de viscosité suffisante, par exemple supérieure à 200 centipoises à 20°C.

Ce liquide peut, comme on l'a souligné plus 15 haut, être séché par atomisation, ou déshydraté sous vide, généralement sous un vide primaire, par exemple de 10^{-2} à 10^{-3} atmosphère, en un solide amorphe.

Dans ce mode de réalisation, il n'est plus nécessaire de procéder à une concentration très rapide 20 de la solution, les risques de précipitation au cours de l'étape de concentration étant évités.

Il est souvent avantageux de réaliser la préparation du précurseur dans le même appareil, en combinant simultanément l'effet de la trituration 25 mécanique, l'application d'un vide, par exemple d'un vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} atmosphère par exemple), et l'application d'une température comprise entre les limites précédentes. La viscosité de la solution précitée augmente alors et celle-ci se transforme 30 spontanément en une masse pulvérulente, correspondant à un précurseur vitreux ou amorphe.

La durée de la transformation est conditionnée par la quantité d'eau ou de solvant à éliminer, et par la température et la pression à laquelle celle-ci est réalisée.

5 A l'issue de la préparation du précurseur mixte homogène, on réalise la décomposition de ce précurseur mixte homogène que l'on peut aussi quantifier de pyrolyse ou de calcination.

10 Cette décomposition peut être réalisée sous vide, par exemple dans un vide de 10^{-2} à 10^3 atmosphère, ou bien sous une atmosphère contrôlée dans des temps courts, déjà définis plus haut, de l'ordre de 15 minutes par exemple.

15 Par atmosphère contrôlée, on entend une atmosphère dont la composition est parfaitement maîtrisée et judicieusement choisie.

20 L'atmosphère contrôlée est de préférence une atmosphère inerte ou légèrement réductrice. L'atmosphère inerte est généralement une atmosphère constituée d'azote ou d'argon ou de tout autre gaz inerte ou d'un de leurs mélanges, de préférence ces gaz sont de haute pureté, à savoir, généralement avec une teneur en $O_2 \leq 1$ ppm.

25 L'atmosphère légèrement réductrice est généralement une atmosphère comprenant quelques %, généralement de 1 à 5 ou 10% (3% par exemple) de gaz hydrogène dans de l'argon, de l'azote ou tout autre gaz inerte ou leurs mélanges.

30 La décomposition thermique du précurseur est généralement réalisée à une température que l'on peut qualifier de modérée, à savoir une température

généralement inférieure à 900°C, de préférence inférieure ou égale à 800°C, et de préférence encore inférieure ou égale à 750°C.

En outre, la décomposition thermique est 5 généralement réalisée à une température supérieure à 200°C et en particulier voisine de 600°C.

Cette décomposition, calcination est parfois le siège d'une réaction très exothermique caractéristique des réactions d'autocombustion associée 10 à un dégagement gazeux important en un temps relativement court, ce qui se traduit par une grande finesse des cristallites de poudre obtenus.

Cette décomposition peut être faite en lit fixe, en lit mobile ou en lit fluide. On peut même 15 réaliser simultanément le séchage de la solution ou du gel et la décomposition du précurseur, à condition de contrôler la succession des opérations. Une atomisation dans une atmosphère chaude peut permettre d'atteindre ce but. En général, il y a intérêt à provoquer une 20 calcination aussi rapide que possible, afin d'éviter les ségrégations des éléments pendant les stades où le composite final n'est pas encore formé.

Quels que soient l'aspect et les caractéristiques du précurseur de départ (verre, laque, 25 mousse, sphérules ou grains sphériques), le produit final obtenu que l'on vient de définir et qui provient de sa décomposition thermique se présente généralement sous la forme d'une cendre légère, constituée de grains très fins, de dimensions habituellement comprises entre 30 100 et 5000 Å et qui en outre a généralement une

surface spécifique élevée, à savoir généralement de 10 à 50 m^2/g .

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau composite comprenant un composé actif d'électrode de 5 formule $A_aD_dM_mZ_zO_oN_nF_f$, dans laquelle :

- A est un métal alcalin,
- D est choisi parmi les métaux alcalino-terreux et les éléments de la colonne III de la classification périodique des éléments, à l'exclusion 10 de B,
- M est un métal de transition ou un mélange de métaux de transitions,
- Z est un non métal choisi parmi S, Se, P, As, Si, Ge, Sn et B,
- 15 - O est l'oxygène, N l'azote et F le fluor,
- a, d, m, z, o, n et f sont des nombres réels supérieurs ou égaux à 0 et sont choisis de manière à assurer l'électroneutralité ;
- et un composé conducteur électronique tel 20 que le carbone ;

dans lequel on décompose thermiquement, en une durée courte, un précurseur mixte homogène contenant tous les éléments A, D, M, Z, O, N et F formant le composé actif d'électrode ainsi qu'un ou 25 plusieurs composés organiques et/ou organométalliques, de façon à obtenir le matériau composite.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit, lesdits composé(s) organique(s) et/ou 30 organométallique(s) sont des composés carbonés,

comprenant de préférence une proportion atomique majoritaire de carbone.

3. Procédé de la revendication 1, dans
5 lequel A est choisi parmi Li, Na, K et leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel D est choisi parmi Mg, Al, Ga et leurs mélanges.

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel M est choisi parmi Fe, Ni, Co, Mn, V, Mo, Nb, W, Ti et leurs mélanges.

15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, lequel A est Li ou Na, et le composé actif d'électrode est un composé d'insertion du lithium ou du sodium tel que LiFePO_4 , LiFeBO_3 ou
20 NaFeBO_3 .

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pourcentage massique final en composé conducteur électronique, tel que le carbone dans le matériau composite est de 0,1 à 55%, de préférence de 0,2 à 15%.

30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la décomposition thermique du précurseur mixte homogène est réalisée sous vide.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la décomposition thermique du précurseur mixte homogène est réalisée 5 dans une atmosphère contrôlée.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'atmosphère contrôlée est une atmosphère inerte ou légèrement réductrice.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la décomposition thermique du précurseur mixte homogène est réalisée à une température inférieure à 900°C, de 15 préférence inférieure ou égale à 800°C, et de préférence encore inférieure ou égale à 750°C.

20 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la décomposition thermique est en outre, réalisée à une température supérieure à 200°C, en particulier voisine de 600°C.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la décomposition thermique est réalisée en une durée inférieure ou égale à 1 heure, de préférence inférieure ou égale à 30 minutes.

30 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel la décomposition thermique est réalisée en une

durée de 5 minutes à 1 heure, de préférence de 10 minutes à 30 minutes, par exemple de 15 minutes.

15. Procédé selon l'une quelconque des 5 revendications précédentes, dans lequel le composé précurseur mixte, homogène est préparé en mettant en contact à l'échelle moléculaire un ou plusieurs composé(s) contenant un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi les éléments A, D, M, Z, O, N, F 10 formant le composé actif d'électrode avec un ou plusieurs composé(s) organique(s) et/ou organométallique(s), de préférence carbonés, susceptibles d'être décomposés thermiquement, afin d'obtenir un mélange du ou desdits composés contenant 15 un ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi les éléments A, D, M, Z, O, N et F et du ou desdits composés organiques et/ou organométalliques.

16. Procédé selon la revendication 15, dans 20 lequel les proportions et les compositions respectives du ou desdits composé(s) contenant ou plusieurs élément(s) choisi(s) parmi les éléments A, D, M, Z, O, N, F et dudit ou desdits composés organiques et/ou organométalliques, de préférence carbonés, 25 décomposables thermiquement sont choisies pour respecter les proportions des éléments A, D, M, Z, O, N, F, et du carbone, dans le matériau composite final.

17. Procédé selon l'une quelconque des 30 revendications 15 et 16, dans lequel la mise en contact est réalisée en solution, ladite solution pouvant

éventuellement présenter un ou plusieurs phases en suspension fine.

18. Procédé selon l'une quelconque des 5 revendications 15 et 16, dans lequel la mise en contact est réalisée par une action mécanique, appelée trituration.

19. Procédé selon l'une quelconque des 10 revendications 15 à 18, dans lequel à l'issue de la mise en contact le mélange obtenu est séché.

20. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le précurseur mixte homogène est préparé en 15 formant une solution d'ions contenant les éléments à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$ et d'un ou plusieurs composés organiques ou organométalliques, de préférence carbonés, susceptibles de se décomposer thermiquement, de préférence complexants ; et en 20 concentrant ensuite très rapidement ladite solution de manière à la figer et à la sécher.

21. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le précurseur mixte homogène est préparé en 25 formant une solution d'ions contenant les éléments à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$ et d'un ou plusieurs composés organiques ou organométalliques, de préférence carbonés, susceptibles de décomposer thermiquement et de préférence complexants, en ajoutant 30 à ladite solution un polyol ou une polyamine de manière

à réaliser une polymérisation pour former un gel, et en séchant ledit gel.

22. Procédé selon la revendication 20 ou 5 21, dans lequel le ou lesdits composés organiques carbonés susceptibles de se décomposer thermiquement et, de préférence complexants sont choisis parmi les acides organiques contenant deux fonctions acides ou plus, tels que les acides oxalique, malonique, 10 succinique, glutarique, adipique, maléique, fumarique ; les acides alcools, tels que les acides glycolique, lactique, mandélique, hydroxyacrylique, hydroxybutyrique ; les acides aminés, tels que l'acide aminoacétique, appelé aussi glycine, lalanine, la 15 leucine, l'acide aminopropionique, lornithrine, la lysine, larginine ; les acides cétoniques, tels que les acides glyoxylique, pyruvique, cétobutyrique, levulique ; les acides plus compliqués, portant deux ou plusieurs fonctions acides et d'autres fonctions alcool 20 ou amine ou carbone, tels que les acides malique, tartrique, citrique, aconitique, citraconique, aspartique et glutamique ; et les mélanges de ceux-ci.

23. Procédé selon la revendication 21, dans 25 lequel ledit polyol est choisi parmi les glycols, de préférence parmi les alkylène (1 à 6C) et poly(alkylène (1 à 6C) glycols tels que l'éthylèneglycol et le diéthylène glycol.

30 24. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le précurseur mixte homogène est préparé en

formant une solution d'ions contenant les éléments à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$, et en ajoutant à cette solution un ou plusieurs composés organiques gélifiants solubles dans l'eau, afin de former un gel 5 organique comprenant lesdits ions, puis en séchant ledit gel.

25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel le ou lesdits composés organiques gélifiants 10 sont choisis parmi les (méth)acrylamides, les (méth)acrylates et les carbohydrates polymérisables tels que l'amidon et les saccharides et leurs dérivés.

26. Procédé selon la revendication 17, dans 15 lequel le précurseur mixte homogène est préparé par polymérisation directe de type sol-gel entre un alcoxyde de l'élément Z tel que le silicium, et un oxoanion généralement complexant tel que $(ZO_4)^{x-}$ ou un précurseur de celui-ci, dans une solution d'ions 20 contenant les éléments A, D, M à associer dans le composé $A_aD_dM_mZ_sO_oN_nF_f$ de sorte que les métaux A, D et M soient piégés dans le réseau ainsi formé, puis par séchage.

25 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, dans lequel le matériau composite se présente sous la forme d'une cendre légère constituée de grains très fins de dimensions comprises entre 100 et 5000 \AA .

28. Procédé selon la revendication 27, dans lequel le matériau composite a en outre une surface spécifique de 10 à 50 m²/g.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	B14539 PA -DD2661YL
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
	PROCEDE DE PREPARATION DE MATERIAUX COMPOSITES COMPRENANT UN COMPOSE ACTIF D'ELECTRODE ET UN COMPOSE CONDUCTEUR ELECTRONIQUE TEL QUE LE CARBONE NOTAMMENT POUR ACCUMULATEURS AU LITHIUM
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	GAUTHIER
Prénoms	Gilles
Rue	Résidence Le Mont Blanc
Code postal et ville	38110 LA TOUR- DU- PIN
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	LE CRAS
Prénoms	Frédéric
Rue	Combe Bougey
Code postal et ville	38470 NOTRE DAME- DE -L'OSIER
Société d'appartenance	
Inventeur 3	
Nom	LIGNIER
Prénoms	Hélène
Rue	20 rue Georges Maeder
Code postal et ville	38170 SEYSSINET-PARISSET
Société d'appartenance	
Inventeur 4	
Nom	GABELLE
Prénoms	Jean-Louis
Rue	44 impasse Sully-Prudhomme CIDEX 410
Code postal et ville	38920 CROLLES
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)

FR 05 50045

